第27卷 第2期 腐蚀科学与防护技术 Vol.27 No.2
2015年3月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Mar. 2015

专题介绍

微区电化学测量技术及其在腐蚀中的应用

龙凤仪 杨 燕 王树立 张永飞

常州大学石油工程学院 江苏省油气储运技术重点实验室 常州 213016

摘要: 综述了近几年来用于研究金属腐蚀的几种微区电化学测量技术,重点介绍了扫描电化学显微镜技术及其应用,并对它未来的发展趋势进行阐述。

关键词: 腐蚀 微区电化学测量技术 扫描电化学显微镜技术

中图分类号: TE988 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)02-0194-05

1 前言

埋地管道是输送油气的载体,由于管道长埋地下,再加上管道本身防腐措施受到施工和自身老化等因素的影响,随着时间推移,管道会发生腐蚀,泄露,穿孔[1]。因此,防腐技术的研究与应用具有重大意义[2]。

目前国内用于输油管道的防腐措施主要有防腐涂层和阴极保护。我国长输管道主要采用阴极保护和高质量防腐层相结合的方法,优势互补以充分发挥二者的协同作用。但是,由于管道容易发生点蚀而传统的电化学检测技术不能反映出局部腐蚀及材料与环境的作用机理与过程,因此需要将微区电化学测量技术应用于腐蚀研究中。

近年来,微区电化学测量技术已经广泛地用于腐蚀领域当中,它将电化学方法与表面成像表征技术相结合,可以为揭示金属腐蚀的微观机理提供有价值的信息,并使得在原子水平上原位、现场监控腐蚀过程成为可能。以扫描电化学显微镜 (SECM) 技术为主的微区电化学测量技术的出现与发展,为腐蚀的进一步研究奠定了良好的基础。

2 微区电化学测量技术

近20年来,越来越多的技术人员致力于研究金属的腐蚀过程,并且通过运用宏观电化学测量技术取得了很大的进展。但是,由于管道长期埋于地下极易发生局部腐蚀,而局部腐蚀因为腐蚀面积范围较小往往不易被察觉,因此局部腐蚀比均匀腐蚀更加危险。在检测金属腐蚀的过程当中,传统的电化学测量方法局限性较大,一般只能探测到样品的宏观变化,测试出来的结果也只能反映出样品的局部腐蚀位置,不能反映出金属的局部腐蚀以及材料与环境作用的机理与过程。微区电化学技术的出现使得我们能够完整、充分地了解局部腐蚀过程以及影响因素,也为进行局部表面科学研究提供了一个新的途径[3]。

2.1 扫描振动电极 (SVET) 技术

SVET是在扫描参比电极 (SRET) 的基础上发展起来的,与SRET相比,SVET具有更高的灵敏度和信噪比。该技术能够不接触待测样品表面,通过扫描振动探针 (SVP) 测量局部电流、电位随远离被测电极表面位置的变化,检定样品在液下局部腐蚀电位的一种先进技术。它的测量原理为:电解质溶液中的金属材料由于表面存在局部阴阳极在电解液中形成离子电流,从而在金属表面形成电位差,通过测量表面电位梯度和离子电流探测金属的局部腐蚀性能。

SVET早期是被生物学家所用,直到20世纪70年代该技术才被引入腐蚀研究中,目前SVET应用于局部腐蚀及钝化膜动态发展研究中,能够帮助人们更好的发现微观腐蚀机理,对进一步研究腐蚀有重要的意义。Vignal等[4]将SIMS、X射线光电子能谱(XPS)和SVET技术相结合研究不锈钢的点蚀和电化学行为。在1 mol/L $NaClO_4$和1 mol/L NaCl溶液中,探讨了冶金不均匀性溶解、去钝化和点蚀机理。同时也研究了钝化膜化学成分对电化学反应和微电偶腐蚀过程的影响。Vuillemin等[5]用SVET研究316L不锈钢中MnS夹杂物引发的点蚀行为,通过微毛细管注入NaCl、H_2SO_4、HCl等腐蚀性溶液调整局部化学成分。由于局部成分的变动导致点蚀的发生,用SVET可以检测到点蚀坑周围和上方的电流波动。

此外,SVET技术还应用于表面涂层对金属保护作用和涂层缺陷及破坏的研究中。Yan等[6]用

定稿日期: 2014-06-06

作者简介: 龙凤仪,女,1990年生,硕士生

通讯作者: 杨燕,E-mail: yyan-petroleum@cczu.edu.cn,研究方向为埋地管道腐蚀与防护

DOI: 10.11903/1002.6495.2014.170

SVET来表征富含金属元素涂层的防腐性能;Vooys等[7]也将此技术用于研究涂层钢板受热时产生的微裂纹。近几年来,越来越多的研究人员将SVET与其他电化学测量技术相结合,Deshpande等[8]通过电化学腐蚀试验将SVET技术与其他电化学测量技术进行比较,进而验证了SVET技术的高度灵敏性。Simões等[9]运用SVET和电化学阻抗谱技术(EIS)探究了磷酸钠抑制镀锌钢板腐蚀的过程。Tang等[10]将SVET和LEIS(微区电化学阻抗技术)相结合研究了含有划痕、机械孔洞和腐蚀孔等表面缺陷的X70管线钢的局部电化学溶解行为。Neema等[11]用SVET和EIS研究了涂层钢板的点蚀坑的自我修复过程。Souto等[12]则使用SVET技术和SECM技术研究活性金属在电解质溶液中溶解的过程,进而探究点蚀形成的原因。

扫描振动电极技术是一种能够不接触待测样品表面就能检测出样品在电解质溶液中局部腐蚀电位的先进技术。在测量过程中,SVP作为核心部分发挥了很大的作用,由于SVP系统具有很高的灵敏度,使得该技术具有高灵敏性,非破坏性以及可联合进行多种电化学性测量等特点,它弥补了常规电化学方法对基体表面的干扰及破坏等不足,在局部腐蚀及涂层研究中有很大的应用和发展空间。

2.2 扫描开尔文探针测量技术(SKP)

开尔文探针是一种无接触、无破坏性的仪器,可以用于测量导电的、半导电的或涂覆的材料与试样探针之间的功函差。这种技术是用一个振动电容探针来工作的,通过调节一个外加的前级电压可以测量出样品表面和扫描探针的参比针尖之间的功函差。功函和表面状况有直接关系的理论的完善使SKP成为一种很有价值的仪器。

1987年SKP技术首次被应用于大气腐蚀的研究,由薄液膜下金属表面的电势分布曲线可得出Mg、Al、Fe、Cu、Ni和Ag等6种不同纯金属的开路电位与金属表面电势的线性关系。Stratmann等[13]利用SKP研究了金属表面有机涂层的脱附现象,由于金属表面存在缺陷,金属基体直接暴露于腐蚀性介质中,离子能够直接在金属/涂层界面处扩散,使得缺陷处和涂层/金属结合区产生电位差,形成电偶,进而发生氧化还原反应,破坏涂层与基体的结合,最终导致涂层的脱附。

张建新等[14]以6063铝型材料表面斑点为研究对象,通过扫描电镜和电子探针等手段分析了腐蚀斑点的成分,探讨了斑点腐蚀的本质、产生原因及腐蚀机理。叶威等[15]用磁控溅射技术在玻璃基体上制备由两种相组成(单相和双相)的不锈钢纳米涂层,利用动电位极化、电化学阻抗技术及扫描电子显微镜研究两种不锈钢纳米涂层在0.25 mol/L Na_2SO_4+0.05 mol/L H_2SO_4和0.5 mol/L NaCl+0.05 mol/L H_2SO_4溶液中的电化学腐蚀行为,观察相组成对纳米不锈钢涂层耐蚀性能的影响。

振动电容探针是SKP用于测量涂覆材料与试样探针之间的功函差的核心元件。它的优势在于不仅能够不接触腐蚀体系就能测量出气相环境中极薄液层下金属的腐蚀电位,为大气腐蚀的研究提供了有力的工具;还能在潮湿甚至气态环境中进行测量,使原先不可能的研究变成现实。

2.3 微区电化学阻抗技术(LEIS)

埋地管道容易发生点蚀,而点蚀往往发生在微小区域有时不易察觉。常规的电化学阻抗谱技术(EIS)只能反映出金属整体的平均信息,对微小区域的腐蚀反应难以真实展现。而微区电化学阻抗谱技术(LEIS)非常适合研究金属的点蚀。

LEIS能精确确定局部区域固/液界面的阻抗行为及相应参数,测量原理是[16]:向被测电极施加一微扰电压,从而感应出交变电流,然后再使用两个铂微电极确定金属表面上局部溶液交流电流密度来测量局部阻抗。通过测定两电极之间的电压,由欧姆定律得到局部交流电流密度(I_{local}):

$$I_{local}=\frac{kV_{probe}}{d} \tag{1}$$

$$Z_{local}=\frac{V_{applied}}{I_{local}} \tag{2}$$

式中:k为电解溶液的导电率;d为两个Pt电极之间的距离;$V_{applied}$为施加的微扰电压。由公式(1)和(2)可以得到局部阻抗值Z_{local}。

Dehri等[17]用LEIS研究了镀锌钢板聚酯涂层剪切边缘腐蚀。样品在暴晒箱里用人工酸雨溶液经过长时间干湿循环后,用LEIS测试了涂层材料在50.3 mm^2区域的局部阻抗的变化情况。研究结果表明LEIS能对涂层阻抗或涂层失效表现出响应。

目前,LEIS已被应用于腐蚀领域,它的出现弥补了常规抗谱技术无法反映微区腐蚀情况的不足,它能精确地测试金属局部区域的阻抗行为及相应的参数,还能探测钝化区域的点蚀坑,是研究微区电化学腐蚀过程的有力工具。

2.4 电化学扫描探针显微镜技术(ECSPM)

研究电化学腐蚀规律时,ECSPM可以从亚微观尺度得到电化学氧化和还原过程的详细信息,进而清楚地展现出其机理,该技术非常适合研究腐蚀或

钝化的早期过程。根据电解池结构的差异，电化学扫描探针显微镜分为ECSTM和电化学原子力显微镜 (ECAFM) 两种。

Yanson等[18]提出了一种自下而上的方法来设计和建造高速电化学扫描隧道显微镜。通过减少振动幅度，修改该显微镜的一些部件的设计以及增加共振频率，在测量过程中建立了双恒电位仪，实现了电化学电位控制。并且可以以最快的速度在空气中以及新开发的相关电化学环境中获得STM的图像。

Schlaup等[19]在电化学条件下用扫描隧道显微镜探究了硫化铜的半导体膜的形成过程。研究表明电解质中的硫化物阴离子与Cu(100) 发生相互作用，在相互作用的过程中形成离子吸附层，电位也稳定保持在一定的范围内。

黄仁忠等[20]采用原子尺度的模拟方法，探讨了在零偏压下扫描隧道显微镜针尖调制的金属表面岛上原子运动及岛边的层间质量输运。研究发现，通过调节针尖与基体的垂直距离及针尖与吸附原子的水平距离，可以降低岛上吸附原子的跳跃扩散能垒及岛边的跳下扩散和交换扩散能垒，从而实现薄膜由三维生长模式向二维生长模式的转变。

尽管，ECSTM可以直观地反映电极表面腐蚀及钝化膜的形成与破坏过程，但是因厚钝化膜会阻碍电子隧道效应，ECSTM观察经常受到钝化膜厚度的限制，而原子力显微镜 (AFM) 反映的是原子间的排斥力，所以通过ECAFM可得到更为可靠的表面形貌信息，ECAFM在腐蚀电化学领域的应用比EC-STM更广泛。

Williford等[21]利用ECAFM原位观察了Type304不锈钢在稀NaCl溶液中的点蚀、在稀醋酸溶液中的晶间腐蚀的早期过程。Li等[22]也利用ECAFM在硼酸盐溶液中原位研究了Fe的电化学腐蚀过程。原位ECAFM可以直接确定这些缺陷，而且可以观察腐蚀的早期过程。

2.5 扫描电化学显微镜技术 (SECM)

SECM是一种基于电化学原理来测量通过置于基底附近溶液内或静止或移动的超微电极 (UME，直径在几纳米到25 μm的电极) 的电流的仪器。它是基于电化学超微电极 (UME) 和扫描隧道显微镜 (STM) 的发展而产生出来的一种分辨率介于普通光学显微镜与STM之间的电化学现场检测新技术。

SECM以电化学原理为基础，通过置于基底附近溶液内的超微电极来测量电流。SECM分辨率介于普通光学显微镜与扫描隧道显微镜之间，是一种现场空间高分辨的新的电化学方法。扫描电化学显微镜主要由3部分构成：一是电化学部分 (电解池，探头，基底，参比电极，基底电极，双恒电位仪) ；二是用来控制探头位置的压电驱动器；三是用来控制操作，获取和分析数据的计算机。

2.5.1 SECM的工作模式 SECM以电化学原理为基础，通过不同的方法来测量记录探针的电化学反应电流 (法拉第电流)。SECM的工作模式主要有反馈模式、产生/接收模式、穿透模式、电位测定模式等。其中，反馈模式和产生/收集模式在腐蚀研究中比较常用[23-25]。

反馈模式是SECM常用的一种工作模式[26]。由基底电极，对电极，参比电极和探针四个电极共同工作，其中探针为第一工作电极。实验中所用到的溶液需要含有氧化还原媒介，探针的电位也是相对于参比电极而设定，探针上发生反应后产生的电流在探针和对电极之间流动，最后通过电脑生成的图像得到电流和探针与基底之间的距离关系。

产生/接收 (G/C) 模式，就是在一个工作电极上产生某种物质，然后在另一个工作电极上对该物质进行收集[27]。该工作模式分为两种：探针产生/基底接收模式和基底产生/探针接收模式。在TG/SC模式中，由于探针相对于基底来说，直径一般很小，因此，对探针产生的物质，基底的有效收集率接近100%，可以应用于研究溶液中的均相反应。SG/TC模式的应用范围相对较广，可以用于研究电化学稳定的物质 (比如碱金属离子) 和非可逆氧化还原物质 (比如葡萄糖) 的浓度和电流分布。

2.5.2 SECM在金属腐蚀研究中的应用 近年来，SECM已被广泛地应用于金属腐蚀的研究当中，针对金属腐蚀的几个过程，可以对腐蚀微观过程进行表征。用SECM可以原位测量腐蚀电极表面的空间形貌、电化学均一性等，研究腐蚀电极的动态过程；还可以研究金属表面钝化膜的局部破坏、消长、局部腐蚀的早期过程机理[28-30]。从微米或纳米空间分辨率上对腐蚀发生、发展的机理进行深入研究，使得腐蚀研究整体水平深入到微米或纳米空间的水平。

Katemann等[31]应用SECM的交变电流模式 (AC-SECM) 研究了涂漆铁皮表面有机涂层的完整性，由探针和试样组成双电极体系，对探针施加高频正弦交流电探测体系的电流变化从而得到阻抗信息，阻抗的模值和相位角由探针和试样之间的距离决定，探针越接近导体 (绝缘体) 表面，阻抗值越小 (越大)。因此，在固定高度处对试样表面进行扫描，阻抗的变化就能反映涂层是否存在缺陷以及缺陷的

尺寸。Pähler 等[32]也用此交变电流模式将缓蚀剂抑制活性金属腐蚀的防护过程可视化。

Souto 小组[33-36]对材料的涂层以及涂层下金属的腐蚀进行了大量研究。运用 SECM 研究了含有有机涂层的镀锌钢板在 0.1mol/LNaCl 溶液中的腐蚀，实验中所用到的溶液须含有氧化还原媒介，通过循环伏安曲线确定媒介的氧化还原电位，当探针与基底保持一定距离时，通过电脑扫描生成逼近曲线获得有机涂层的表面形貌图像，收集模式下通过对电极施加合适的电位研究了参与腐蚀反应的化学物种及其浓度变化。

SECM 也被腐蚀工作者用于材料点蚀的研究，Gabrielli 等[37]用电化学石英晶体微天平 (EQCM) 在大块铁材料表面沉积一层薄膜，并利用 SECM 探针针尖处的 AgCl 还原反应产生的 Cl^- 诱导钢表面钝化膜破裂产生点蚀，研究了溶液 PH 值和铁离子电位以及 Cl^- 含量对点蚀萌生和扩展的影响。

Casillas[38]用 SECM 研究了金属钛点蚀的萌生情况，用 SECM 探针扫描点蚀区域，测量点蚀发生时电流电位的关系，得出点蚀的早期生长过程包括成核阶段，亚稳态阶段和稳态阶段。Fushimi 等[39]利用 SECM 技术在铁的表面上产生单个蚀点，同时联合其他电化学技术研究该单个腐蚀点在不同溶液中的扩展和腐蚀情况。

Senöz 等[40]将 SKP 与 SECM 相结合，以综合性 SKP-SECM 系统研究铝合金在电解液中的腐蚀机理。SKP 和 SECM 具都有很高的灵敏度，适合用于测量金属局部腐蚀区域表面的电位差。在电化学环境下用 SKP 技术研究与金属腐蚀可能存在关联的腐蚀性电解液，然后结合 SECM 反馈回来的信息进行探讨和研究。

SECM 如今已被广泛地应用于金属表面涂层的完整性研究中。它最大特点是可以在溶液体系中对研究系统进行实时、现场、三维空间观测。其优势是在稳态条件下测量，可以克服双电层电流和电势降，从而提高测定数据的准确性和可靠性。由于其具有独特的化学灵敏性，弥补了 STM 和 AFM 的不足，使原位检测金属的腐蚀过程成为可能。

2.5.3 SECM 的前景与展望　SECM 能够在较高的空间分辨率下研究金属表面的电化学过程。虽然，SECM 的理论模型的复杂性和特定性在一定程度上影响了其理论模型处理的通用性和应用的推广，但无论是从它的应用现状还是潜在能力看，SECM 仍将继续以它的化学灵敏性为优势，进而拓展到其他理论性和应用性的研究当中。除了单独运用 SECM 以外，还可与其它研究方法与技术相结合，展开更深入地研究。随着分析理论的进一步完善和技术的不断推进，SECM 将朝着高灵敏度和分辨率、仪器微型化 (纳米级微电极) 和自动化、联用技术等方向发展，这将对进一步发挥 SECM 的优势，为解决生物学、医学、材料科学等领域内的复杂的体系问题提供有力研究方法支持。

3 结论

(1) SVET 和 LEIS 两种技术能够深入地研究金属的局部腐蚀而被作为研究点蚀的最佳选择。

(2) SKP 技术能在潮湿甚至气态环境中不接触腐蚀体系就能测量出金属的腐蚀电位，为大气腐蚀的研究提供有力工具。

(3) ECSTM 技术可以从亚微观尺度得到电化学氧化和还原过程的详细信息，进而清楚地展现出其机理，非常适合研究金属腐蚀或钝化的早期过程。

(4) SECM 技术最大的特点是可以在溶液体系中对研究系统进行实时、现场、三维空间观测。其独特的化学灵敏性，弥补了 STM 和 AFM 的不足，使原位检测金属的腐蚀过程成为可能。目前该技术已被广泛地应用于金属表面涂层的完整性研究中。

参考文献

[1] 单国忠, 肖桂兰. 论输油管道的腐蚀与防护 [J]. 大众科技, 2005, (4): 82

[2] 陈群尧, 曹晓燕. 中国管道腐蚀与防护技术综述 [J]. 防腐保温技术, 2007, (1): 1

[3] 王力伟, 李晓刚, 杜翠薇等. 微区电化学测量技术进展及在腐独领域的应用 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30: 498

[4] Vignal V, Krawiec H, Heintz O, et al. The use of local electrochemical probes and surface analysis methods to study the electrochemical behaviour and pitting corrosion of stainless steels [J]. Electrochim. Acta, 2007, 52: 4994

[5] Vuillemin B, Philippe X, Oltra R, et al. SVET, AFM and AES study of pitting corrosion initiated on MnS inclusions by microinjection [J]. Corros. Sci., 2003, 45: 1143

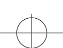
[6] Yan M C, Gelling V J, Hinderliter B R, et al. SVET method for characterizing anti- corrosion performance of metal- rich coatings [J]. Corros. Sci., 2010, 52(8): 636

[7] Vooys A, Weijde H. Investigating cracks and crazes on coated steel with simultaneous SVET and EIS [J]. Prog. Org. Coat., 2011, 71(3): 250

[8] Deshpande K B. Experimental investigation of galvanic corrosion: comparison between SVET and immersion techniques [J]. Corros. Sci., 2010, 52(9): 2819

[9] Simões A M, Fernandes J C S. Studying phosphate corrosion inhibition at the cut edge of coil coated galvanized steel using the SVET and EIS [J]. Prog. Org. Coat., 2010, 69(2): 219

[10] Tang X, Cheng Y F. Localized dissolution electrochemistry at sur-



face irregularities of pipeline steel [J]. Appl. Surf. Sci., 2008, 254 (16): 5199

[11] Neema S, Selvara M, Raguraman J, et al. Investigating the self healing process on coated steel by SVET and EIS techniques [J]. J. Appl. Polym. Sci., 2012, 127(1): 740

[12] Izquierdo J, Nagy L, Souto R M, et al. Resolution of the apparent experimental discrepancies observed between SVET and SECM for the characterization of galvanic corrosion reactions [J]. Electrochem. Commun., 2013, 27: 50

[13] Stratmann M, Leng A, Fiirbeth W. The scanning Kelvin probe: A new technique for the in situs analysis of the delamination of organic coatings [J]. Prog. Org. Coat., 1996, 27(4): 261

[14] 张建新, 刘景柱. 6063铝型材表面斑点腐蚀的成因与机理探讨 [J]. 铝加工, 2003, (6): 35

[15] 叶威, 李瑛, 王福会. 单相和双相不锈钢纳米涂层的电化学腐蚀行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008, 28(3): 129

[16] 骆鸿, 肖葵, 董超芳等. 金属腐蚀微区电化学研究进展 [J]. 腐蚀与防护, 2009, (8): 511

[17] Jorcin J B, Aragon E, Merlatti C, et al. Delaminated areas beneath organic coating：A local electrochemical impedance approach [J]. Corros. Sci., 2006, 48(7): 1779

[18] Yanson Y I, Schenkel F, Rost M J. Design of a high-speed electrochemical scanning tunneling microscope [J]. Rev. Sci. Instr., 2013, 84(2): 023702

[19] Schlaup C, Spaenig A, Broekmann P, et al. Sulfide anion interaction with Cu (1 0 0) and Cu modified Au (1 0 0): An electrochemical STM study [J]. Phys. Status Solidi, 2010, 207A: 254

[20] 黄仁忠, 刘柳, 杨文静. 扫描隧道显微镜针尖调制的薄膜表面的原子扩散 [J]. 物理学报, 2011, 60(11): 116803

[21] Williford R E, Windisch C F, Jones R H. *In-situ* observations of the early stages of localized corrosion in type 304 SS using the electrochemical atomic force microscope [J]. Mater. Sci. Eng., 2000, A288(1): 54

[22] Li J, Meier D J. An AFM study of the properties of passive films on iron surfaces [J]. J. Electroanal. Chem., 1998, 454(1): 53

[23] Luong T, Nishikata A, Tsuru T. Scanning electrochemical microscope study on pitting corrosion of iron [J]. Electrochemistry, 2003, 1(7): 555

[24] Volker E, Inchauspe C G, Calvo E. Scanning electrochemical microscopy measurement of ferrous ion fluxes during localized corrosion steel [J]. Electrochem. Commun., 2006, 8(l): 179

[25] Lister T E, Pinhero P J. Microelectrode array microscopy: Investigation of dynamic behavior of localized corrosion at type 304 stainless steel surfaces [J]. Anal. Chem., 2005, 77(8): 2601

[26] Rajendran L, Ananthi S P. Analysis of positive feedback currents at the scanning electrochemical microscope [J]. J. Electroanal. Chem., 2003, 561: 113

[27] Wang W, Zhang J, Han L H, et al. Generation/collection mode of SECM with combined probe [J]. Chin. Chem. Lett., 2011, 23(1): 86

[28] Mandler D, Meltzer S. Micro electrochemistry on surfaces with the scanning electrochemical microscope (SECM). [J]. Isr. J. Chem., 2013, 36(1): 73

[29] Janin M, Ghilane J, Lacroix J C. Scanning electrochemical microscopy for the fabrication of copper nanowires: Atomic contacts with quantized conductance, and molecular adsorption effect [J]. Electrochim. Acta, 2012, 83: 7

[30] Fushimi K, Takabatake Y, Nakanishi T, et al. Microelectrode techniques for corrosion research of iron [J]. Electrochim. Acta, 2013, 113: 741

[31] Katemann B B, Inchauspe C G, Castro P A. Precursor sites for localized corrosion on lacquered tinplates visualized by means of alternating current scanning electrochemical microscopy [J]. Electrochim. Acta, 2003, 48(9): 1115

[32] Pähler M, Santana J J, Schuhmann W, et al. Application of AC-SECM in corrosion science: Local visualisation of inhibitor films on active metals for corrosion protection [J]. Chem. Eur. J., 2011, 17(3): 905

[33] Bastos A C, Simões A M, Souto R M. Application of the scanning electrochemical microscope to the examination of organic coatings on metallic substrates [J]. Prog. Org. Coat., 2005, 53(3): 177

[34] Souto R M, González-García Y, González S. Characterization of coating systems by scanning electrochemical microscopy: Surface topology and blistering [J]. Prog. Org. Coat., 2010, 68: 40

[35] Souto R M, González-García Y, González S. Evaluation of the corrosion performance of coil-coated steel sheet as studied by scanning electrochemical microscopy [J]. Corros. Sci., 2008, 50(6): 1637

[36] Souto R M, González-García Y, González S. *In-situ* monitoring of electroactive species by using the scanning electrochemical microscope: Application to the investigation of degradation processes at defective coated metals [J]. Corros. Sci., 2005, 47(12): 3312

[37] Gabrielli C, Joiret S, Keddam M. A SECM assisted EQCM study of iron pitting [J]. Electrochim. Acta, 2007, 52(27): 7706

[38] Gonzalez-Garcia Y, Burstein G T, Gonzalez S, et al. Imaging metastable pits on austenitic stainless steel in situ at the open-circuit corrosion potential [J]. Electrochem. Commun., 2004, 18(6): 637

[39] Fushimi K, Kirsten A L, Habazaki H. Heterogeneous hydrogen evolution on corroding at Fe-3%Si surface observed by scanning electrochemical microscopy [J]. Electrochim. Acta, 2007, 52: 4246

[40] Senöz C, Maljusch A, Rohwerder M, et al. SECM and SKPFM studies of the local corrosion mechanism of al alloys-A pathway to an integrated SKP-SECM system [J]. Electroanalysis, 2012, 24(2): 239

